



特 許 願 (口)

(2000P)

昭和49年 2月 15日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発 明 者 住所 広島県大竹市西条2丁目9 小島経生

氏名 小島 経生 (外3名)

4. 特許出願人 住所 東京都中央区京橋2丁目8番地

氏名 (名称) (603) 三菱レイヨン株式会社  
代表者 金 澤 修 三

国籍

5. 代 理 人 住所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル 密 登

電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗

40-018323 (外 3 名)



① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 50-123764

③公開日 昭50.(1975) 9.29

②特願昭 49-18323

②出願日 昭49.(1974) 2.15

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号 7188 45

6843 48

6692 48

6692 48

⑤日本分類

2501C/21.83

2541C/42.181

2541A294

2631E/62.21

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

C08L 27/0611

C08F 265/06

(C08L 27/06

C08L 33/12)

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

#### 2. 特許請求の範囲

(1) ポリ塩化ビニルもしくは80多(重量多以下同様)以上の塩化ビニルを含む共重合体又はこれらの混合物99.9~80部(重量部、以下同様)、および

(2) 還元粘度 $\eta_{sp}/c$  ( $c=0.10g/100ml$  クロホルム中、25℃にて測定、以下同様)が2.0以上であるポリメタクリレート2.0~8.0部を含むラタックスの存在下に還元粘度が10以下となるようにステレン80~80.多とアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル70~20.多との単量体混合物(以下、(B)成分という)80~40部を重合させ、この生成共重合体に対して0.1~5多のアニオン性界面活性剤を添加して得られる95.多以上が2.0~80.0 $\mu$ の粒子径を有する二段重合体0.1部からなることを特徴とする良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂ならびにポリメタクリレートラタックスの存在下にステレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの混合物を重合して得た重合体をアニオン性界面活性剤で処理してなる二段重合体とからなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは良好な化学的物理的性質を有し、広く用いられているが、種々の意味で加工性が悪いという欠点がある。即ち、熔融粘度が高く、流動性が悪くかつ熱分解し易い為に成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が速く、ロールなどの混練操作等で速やかに粉体から均一な樹脂物を得難く、樹脂成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。可塑剤の添加によってこれらの欠点の一部を解決することはよく知られているが可塑剤の揮発逃散等の問題がある他に、機械的性質の

低下をもたらす。また、硬質樹脂の用途分野においてはかかる解決すら望めない。

一方、長時間の成形中変らぬ充沢を付与したり、ゲル化速度をはやめたり、深絞り成形を可能にしたり、成形品の表面を平滑にしたり、あるいは金属面への粘着性を低下させることによって生産性を向上させたりする、いわゆる加工性の向上を目的として従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体を加工助剤としてブレンドすることが検討されてきた。しかし、上述の要求を悉く満足する方法は未だかつて提案されていない。例えば、メタルメタクリレートとスチレンとの共重合体をブレンドする方法(特公昭82-4140)は僅く微かな溶融粘度の低下をもたらすに過ぎず、又成形品の表面を平滑にする効果もわずかである他金属面への粘着性の改善などは全く認められない。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体をブレンドする方法(特公昭29-5246)は得られる組成物の熱安定性が悪く、ゲル化速度、深絞り等に与える効果は殆んど認められない他、滑性向

上の効果も全く認められない。

これらのものに較べると、メタルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭40-5811、同46-1866)ゲル化速度の促進効果が大きく、又、特に高温での引張伸度が増大するなど二次加工性改善が大きい、一方では押出しフィルムの方の欠如、未ゲル化物(フィッシュアイとも呼ばれる)の発生等の懸念を有し最終製品の商品価値を低下する。

近年、シートあるいはフィルムの成形方法としてカレンダーリングがその主要性を増しつつあるが、上記メタルメタクリレート系重合体は本質的に金属面への粘着性が大きい為、これらと配合してなる塩化ビニル系樹脂との混合組成物は、仕上げロール面に対する粘着性が増加し、そのために、シートやフィルム表面に欠陥を生じるといふ欠点をも有している。更には、上記粘着性に加えてメタルメタクリレート系重合体は溶融粘度が高く、これら粘着性と溶融粘度の高さが原因となって成形時におけるトルク(混練抵抗)が著るしく

増大し、生産性を低下せしめると言ふ欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の滑剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質を保持するうえからその使用量には上限があるため満足すべき効果は期待できない。

さらに、メタルメタクリレート系重合体は、重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを凝析して得られる粉体は、1μ以下の微小な粘度を有する粉体を多量に含む極めて作業性が悪く、生産工稍上、種々の困難を伴なり。

上記欠点を補足するために、懸濁重合によって重合すれば生成重合体の粒子が大き(約100μ)、粉体取扱上、有利であるが、これを塩化ビニル樹脂に配合しても、粒子の見掛けの凝集エネルギーが大なるために、塩化ビニル樹脂への分散性が悪く、所附フックが多発し、良好な成形物が得られない。

前記メタルメタクリレート系樹脂の優れた加工

特性を保有しながら且つ、優れた滑性持続性をも併用するには、ポリメタルメタクリレートの形状を捏損することなく、更に滑性の優れた物質を何らかの方法で添加させ、好ましくは、ポリメタルメタクリレートの粒子の周囲に密に存在させてやれば良いと思われる。

以上の着想のもとに本発明者等は広範囲な検討をおこなった結果、まず、メタルメタクリレートを重合して還元粘度 $\eta_{sp}/c$ ( $c=0.10g/100ml$ クロロホルム中、25℃で測定)が2.0以上の重合体(A成分)を得、この重合体のラテックスにスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの混合物(B成分)を添加して、(B成分)の重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ が1.0以下となるように重合し、更に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる二段重合物を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、ポリメタルメタクリレートの有する二次加工性を具備したまま、優れた滑性持続性を有し、しかも成形トルクの小さな塩化ビニル系樹脂組成物が得られることが判

明した。

本発明に係る塩化ビニル系樹脂組成物は、

(i) ポリ塩化ビニルおよび/または80%以上の塩化ビニルを含む共重合体99.9~80部、および

(ii) 還元粘度 $\eta_{sp}/c$ が2.0以上であるポリメタクリレート(A成分)20~80部を含むラテックスの存在下に還元粘度 $\eta_{sp}/c$ が1.0以下となるようにスチレン80~80%とアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル70~20%との単量体混合物(B成分)80~40部を重合させ、この生成共重合体に対して0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる、95%以上が20~800 $\mu$ の粒子径を有する二段重合体0.1~20部からなることを特徴とする。

この塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性を維持し、高温時における伸びが大きいなどポリ塩化ビニル樹脂よりも二次加工性に優れ、なかかつロール面からの離型性などの滑性の長期持続性に優

れ、かつ、成形時におけるトルク(偶線抵抗)が小さいために高速成形が可能であるなどの特性を有する。

(i)成分の塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニル、または80%以上の塩化ビニルと20%以下の他の共重合可能なモノエチレン系不飽和化合物からなる共重合体であって、通常塩化ビニル系重合体と呼ばれる重合体がこれに含まれる。これらは混合物であってもよい。

次に(ii)成分について詳しく説明する。

本発明の(ii)成分の特徴の一つは、重合体の組成にあり、他の一つは、アニオン性界面活性剤処理により硬固粒子が肥大化された点にある。まず、重合体の組成について説明する。

(ii)成分を構成する重合体は、塩化ビニル系樹脂と相容性が大であるポリメタクリレート相(A成分)の存在下でスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単量体混合物(B成分)を重合せしめて得られ、分子量の大なるポリメタクリレートの鎖の周囲に、

低分子量の(B成分)重合体が極めて均一に分散した状態で存在する形態をとっている。かくして、優れた滑性の持続性が得られるのである。

この思想は滑性、あるいは金属面からの離型性などの新しい観点から塩化ビニル系樹脂の加工特性を検討するうえに極めて有用であり、例えば(A成分)あるいは(B成分)重合体をそれぞれ単独配合しても優れた滑性は得られないし又、(B成分)重合体の存在下で(A成分)単量体の重合をおこなった場合、即ち、本発明と全く逆の合成方法(逆二段重合)をとった場合(この方法は最近、米国のローマアンドヘース社より提案された。フランス特許第2,101,814および西ア特許第710,462(参照)はもともと滑性効果を内蔵している(B成分)の重合体の表面を粘着性が大きいポリメタクリレート(A成分)で覆ってしまう為に金属面からの離型性あるいは滑性の長期持続性などの当初の目的を十分に達成することはできない。また、高温下での伸び、ゲル化速度等が非常に小さくなり二次加工性に悪影響を及ぼす。これは、グラッ

ト活性からみて、上記の如き方法では、メタクリレート(A成分)の多くが(B成分)重合体上にグラフトすることが考えられ、従って(A成分)と(B成分)重合体のそれぞれの特徴を相殺するであろうことから願解できるところである。

本発明の思想に近い他の手段としては(A成分)の単量体、(B成分)とをそれぞれ別個に重合後、ラテックス状で混合して塩析する方法が考えられる。この場合は、上記逆二段重合よりも滑性に優るが、本発明には及ばない。さらに、この方法は極めて製造ににくいという欠点がある。即ち(A成分)単量体と(B成分)をそれぞれ別個に重合したのちに、ラテックス状で混合するという手順が煩雑であることに加え(B成分)重合体の見掛け上のガラス転移温度が常温以下である為にラテックス混合物を塩析しても、硬固粒子は粗大(1,000 $\mu$ 以上)となり、従って、これを乾燥後クラッシャー等を用い粉砕する工程が必要となる。これらの比較は後記実施例1(表1)に実証されるとおりである。

本発明の(ii)成分の合成において、(A成分)の存在

下で(Ⅱ)成分分子重合すると、恐らく幾分膨潤した水溶性のポリメチルメタクリレートのエマルジョン粒子の表層に疎水性の(Ⅱ)成分が侵入して重合を開始し、結果として内側に(Ⅱ)成分、外側に(Ⅱ)成分という配置を有する極めて理想的な分散状態が実現するものと考えられ、(Ⅱ)成分と(Ⅱ)成分とのそれぞれの相剋効果によって優れた加工特性を発揮すると解釈される。グラフト活性的には、(Ⅱ)成分が(Ⅱ)成分上にグラフトする確率は極めて低いが、(Ⅱ)成分の存在下で(Ⅱ)成分を重合することによって上記の如き理想的な分散状態が得られるのである。

次に各成分の説明をおこなうと、メチルメタクリレート成分(Ⅱ)成分は(Ⅱ)、(Ⅱ)両成分の合計量100部に対して20～60部が適当であり、好ましくは40～50部である。60部を超えると、ポリメチルメタクリレートの特徴が強くなりすぎて本来の目的の滑性が損われる。20部未満では、滑性以外の二次加工性が全く損われる他に滑性の持続性も悪くなる。

(Ⅱ)成分の分子量が大であることは一つの特徴で

もしくは、メタクリル酸エステルは70～200部好ましくは50～80部である。ステレン含量が(Ⅱ)成分中80部を超えると滑性が低下する他最終生成物の透明性が損われる。一方、ステレン含量が20部未満、即ち、アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステル含量が80部を超えると、最終生成物のゲル化挙動が極端に遅くなってしまい、金庫面からの離型性、押出量などが小さくなり、滑性が相殺される結果、良い加工特性を示さない。

アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等が挙げられ、特にガラス転移点の低い単量体、例えば、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレ

あり、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ が2.0以上であることが、優れた二次加工性ならび滑性持続性を発揮する為に必要である。 $\eta_{sp}/c$ が2.0未満では、ポリメチルメタクリレート本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、低分子量の(Ⅱ)成分重量体との相剋効果も小さく、滑性持続性も低い。

(Ⅱ)成分は(Ⅱ)、(Ⅱ)両成分の合計量100部に対し40～80部、好ましくは50～60部である。既に述べたように40部未満では滑性が損われ、80部を超えると二次加工性および滑性が失われる。

(Ⅱ)成分重合体の特徴は、分子量が極めて低いことであり、(Ⅱ)成分重合体単独の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ を1.0以下にすることが優れた滑性を得る為に必要である。好ましくは、 $\eta_{sp}/c$ が0.8～0.9である。 $\eta_{sp}/c$ が1.0を超えると、(Ⅱ)成分重合体の特徴である滑剤的役割が失われ、最終的に二重重合物は優れた滑性を示さない。

(Ⅱ)成分を構成するステレンは80～80部好ましくは50～70部、他方のアクリル酸エステル

ート等は効果が顕著である。これらは、それぞれ単独あるいは二種以上同時に使用できる。

(Ⅱ)成分の結合様式は、単量体を混合した状態で添加し重合して得られる構造、即ち、ステレン成分と(メタ)アクリル酸エステル成分が共重合の形をとらせることが必要であり、ステレンにアクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルをグラフトさせたり、又は、その逆の結合様式をとらせてはならない。生成物のなかに、例えば、ステレン等の結合がブロック的に存在すると最終生成物を塩化ビニル系樹脂に混合した組成物は透明性を失うことになる。

二重重合物(Ⅱ)は乳化重合法に従って調製する。乳化剤としては通常知られるものが使用でき、また、重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系のものが用いられる。重合体の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は一般に行われているように連鎖移動剤、重合温度等を適宜選定することにより任意かつ容易に調節できる。

次に二重重合体の炭素粒子のアニオン性界面活

性剤による肥大化処理についてのべる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによって、二次加工性、滑性持続性をはじめ、種々の優れた特性が得られる。しかしすでに述べたようにメテルメタクリレート系重合体は、それ自体のガラス転移点が高いために、凝固条件の適正巾が狭く、凝固粒子が極めて小で、作業性が著るしく悪い他二次加工性の向上につながる溶融粘度の高さが、反面、成形加工時での押出しトルクの増大に結びつく為、高速成形などには、不適であると言う一次加工性上の大きな問題点がある。

アニオン性界面活性剤による処理はこれらの問題点を解決するものである。即ち、二重重合体に対し0.1～5.0部のアニオン性界面活性剤を加え、凝析固化させることによって、凝固粒子の肥大化反応を生じさせ、95%以上が20～800 $\mu$ の粒度分布を有するよう重合体を合成することによって、上記作業性の問題は勿論のこと、更に滑性持続性が良好になる他、押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決する。

塩、フェニルガリエトキシアルキルサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタレンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物などが挙げられる。これらは2種以上を同時に使用してもよい。

添加量は、エマルジョン中の重合体に対して、0.1～5.0部である。0.1部未満では所望の肥大化が達成されず、またトルクも増大する。5.0部を超えると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が低下する。

上記アニオン性界面活性剤は水溶液の形態で重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で凝析、固化させるが、重合体ラテックスの凝析後、アニオン性界面活性剤を加え、つづいて凝固固化反応を進行させても、本発明の意図する肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤は、使用するアニオン性界面活性剤の種類によって使い分けられるが、一般に酸単独もしくは、酸、塩併用系が望ましい。

上記現象についての理論的説明は完全ではない

が、次の如く推定される。すなわち、アニオン性界面活性剤が、エマルジョン粒子の表層に吸着され、酸を含む凝固液との接触による凝固過程で、粒子間の衝突が繰返される間に表層の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。かくして、1 $\mu$ 以下の極微粉は容易に20 $\mu$ 以上の肥大化粒子になる。

又、上記粒子の表層に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合、一種の滑剤としての働きを持つため、滑性に優れた二段構造物自体の作用と相俟って成形時のトルク増大が抑制され、しいては優れた二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れた重合体組成物となる。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ

添加剤としては、上記アニオン性界面活性剤のほかにカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、それぞれその効果は著るしく小さい。また、例えば、ジオクチルフタレート(以下DOP)はこれを多量に用いるならば、粒子の肥大化が生じるが、生成粒子を塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブツを発生するので好ましくない。

上記処理後の重合体は、乾燥中に、二次凝集によって見掛け上、800 $\mu$ 以上の粗粒子ができることがあるが、これは例えば、ヘンセルミキサーなどで容易に粉碎され、かくして95%以上が20～800 $\mu$ の粒度を有する共重合体が得られるのである。

かかる二段重合体(II成分)の塩化ビニル系樹脂に対する配合割合は、得られる組成物100部に基づき0.1～2.0部である。0.1部未満では配合による効果が殆ど出現せず、逆に2.0部を超えると塩化ビニル系重合体本来の物性がいかれな

以上述べた如く、本発明で規定する各要件を全て満足するように合成された二段重合物を用いて初めて優れた加工特性、滑性を有する塩化ビニル系樹脂組成物が得られるのである。

二段重合物(8)と塩化ビニル系樹脂(1)との混合は、一般に常用される方法に従って行うことができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について本発明をさらに詳細に説明する。実施例中「部」および「部」はそれぞれ重量部および重量部を意味する。

#### 実施例 1

攪拌機および還流冷却器つき反応容器に蒸留水250部、ジオクテルスルホ・琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート50部、およびノ・オクテルメルカプタン0.015部とを仕込み、容器内を窒素に

ンモニウム0.2部、ステレン80部、ノ・ブテルアクリレート40部およびノ・オクテルメルカプタン3.0部とを重合して一段重合物(比較例4)を得た。

比較例のラテックス50部と比較例4のラテックス50部とをラテックス状態で混合したのち塩析し比較例1を得た。

同様な反応容器内に蒸留水250部、ジオクテルスルホ・琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、ステレン80部、ノ・ブテルアクリレート20部およびノ・オクテルメルカプタン1.5部を仕込み65℃にて8時間重合後、50部のメチルメタクリレートと0.015部のノ・オクテルメルカプタンの混合物を1時間にかたまって添加し、添加終了後、更に8時間重合を継続し、反応を完結させ、比較例を得た。

又、蒸留水250部、ジオクテルスルホ・琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート50部、ステレン80部、ノ・ブテルアクリレート20部およびノ・

部、ノ・ブテルアクリレート20部およびノ・オクテルメルカプタン1.5部の混合物を1時間にかたまって添加し、添加終了後、更に8時間継続攪拌して重合を終了した。このラテックスを冷却後エマルジョン中の重合体に対して8部のオレイン酸カリウムを添加し、塩化アルミニウムにて塩析し、伊過、水洗、乾燥して試料Aを得た。

試料Aの粒度分布を測定したところ、800~150μ=16.9%、150~100μ=29.8%、100~68μ=45.5%、68~20μ=18.1%、20μ以下=0.2%であった。

同様な反応条件下にて、蒸留水250部、ジオクテルスルホ・琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート100部およびノ・オクテルメルカプタン0.08部とを仕込み65℃にて8時間重合して、一段重合物(比較例8)を得た。

同様にして、蒸留水250部、ジオクテルスルホ・琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸ア

ノ・オクテルメルカプタン1.0部とを仕込み65℃にて8時間重合して比較例5を合成した。

又、試料Aと全く同一組成で、オレイン酸カリウムを添加しない場合を比較例6とした。

この場合の粒度分布は、800~150μ=11.4%、150~100μ=15.5%、100~68μ=15.9%、68~20μ=24.3%、20μ以下=8.2%であった。

上記各試料の8部をポリ塩化ビニル(平均重合度715)100部、ジブチル錫マレート20部、エボキシ系可塑剤18部、滑剤0.4部とベンシエル・キサーにて混合し、内温120℃にてブレンドを終了し、生成物の加工特性を試験した。測定結果を表1に示す。

表1から明らかなように、(A)成分あるいは(B)成分のそれぞれを単独でブレンドした場合(比較例8、4)あるいは全成分を共重合体にしてしまった場合(比較例5)等は滑性への効果は全く認められない。

逆二段重合法(比較例2)ならびにラテックス

状での混合物（比較例1）の滑性は上記の比較例よりは大であるが、ロール練り時間と共に滑性が低下し滑性の持続性がない他、押出量も小さく、且つ高温下における粘度およびゲル化速度が低く二次加工性に劣る。

オレイン酸カリウムを添加しない場合（比較例6）はトルクが大である。

以下余白

表 1 重合物の合成方法の影響

| 発明例<br>比較例 | 重合物の組成及び各成分の粘度                      |                                   | 加工       |     |     |     | 性                      |                                  |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------|-----|-----|-----|------------------------|----------------------------------|
|            | (A)成分<br>*1, *2<br>MMA sp/c         | (B)成分<br>SA *3<br>BzAc *4<br>sp/c | ロール滑性 *6 |     |     |     | 押出性<br>吐出量<br>*7 (g/分) | 引張強度<br>*8 (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|            | 60                                  | 30                                | *5       |     |     |     | 210                    | 1.8                              |
|            |                                     |                                   | 5        | 10  | 15  | 20  |                        |                                  |
| 1          | 60                                  | 30                                | 4.2      | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 532                    | 210                              |
| 2          | 60                                  | 30                                | 4.0      | 3.8 | 3.6 | 3.4 | 831                    | 181                              |
| 3          | 60                                  | 30                                | 3.8      | 3.5 | 3.3 | 3.1 | 278                    | 179                              |
| 4          | 100                                 | 30                                | 3.0      | 3.0 | 2.8 | 2.5 | 280                    | 280                              |
| 5          | 0                                   | —                                 | 3.1      | 3.0 | 2.8 | 2.5 | 262                    | 166                              |
| 6          | MMA/st/BzAc = 50/30/20<br>sp/c = 18 |                                   | 3.0      | 3.0 | 2.7 | 2.4 | 219                    | 180                              |
|            |                                     |                                   | 4.9      | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 502                    | 210                              |
|            |                                     |                                   |          |     |     |     |                        | 4.5                              |
|            |                                     |                                   |          |     |     |     |                        | 1.2                              |

#### 符号の説明

←: (A)成分単量体の重合後(B)成分を添加して重合

+ : (A)成分と(B)成分重合体とをラテックス状で混合

→: (B)成分の重合後、(A)成分単量体を添加して重合

\*1 メチルメタクリレート

\*2 メチルメタクリレートの  $\eta_{sp}/c$   
 $c = 0.10g/100ml$  クロホルム、  
 25℃で測定

\*3 スチレン

\*4 ロープテルアクリレート

\*5 スチレンとロープテルアクリレートとの共重合体としての  $\eta_{sp}/c$ 、あらかじめ作成した遷移移動剤の量と  $\eta_{sp}/c$ との検量線より算出

\*6 6インチロールを用い、ロール混練り温度（2本ロール）200℃および195℃、ロール間隔2mmにて試料200

gを混練りし一定時間経過後ロール表面からの剝離性を比較した。評価は5点法とし5が剝離性最高、1を剝離性最小としてある。即ち数値が5に近い程、滑性が大になることを示す。

\*7 25φ押出機を用いて一定の押出条件（回転数4.0 rpm,  $C_1=120$ ,  $C_2=160$ ,  $C_3=180$ ,  $C_4=190$ ,  $C_5=190$ ℃）にて厚さ0.2mmのT-ダイシートを成形しその吐出量を測定した。

\*8 上記T-ダイシートを185℃にて加圧プレスして厚さ1mmのプレス板を作成後ダンベル試片として、150℃にて調湿したテンシロン引張試験機を用いて破断強度を測定、引張速度50mm/分

\*9 プラベンダープラスコーダーを用いて測定した時の最大トルクに到達迄の時間を示し、値の小さい程ゲル化が速い。

(温度190℃、回転数80 rpm  
充填量60g、予熱5分)

※10 ※9と同一条件で測定したときの  
最大トルク。

トルクの小さな転押し抵抗が小  
さい。

#### 実施例 2

実施例1で合成した試料aと全く同様な手順で、  
n-オクタメルカブタン量のみを変えて、各試  
料を合成した。

即ち、(B)成分は試料aのそれと同様であるが、  
(A)成分は50部のメチルメタクリレートと0.005  
部のn-オクタメルカブタンを用いて $\eta_{sp}/c$ が  
5.0となるように合成した試料(b)を合成した。同  
様に、(A)成分は0.025部のn-オクタメルカ  
ブタンを用いて $\eta_{sp}/c$ が2.0となるように試料  
(c)を合成した。全く同様にして、0.05部のn-  
オクタメルカブタンを用いて $\eta_{sp}/c$ が1.0とな  
るように重合した(A)成分を有する比較例7および  
0.25部のn-オクタメルカブタンを用いて

$\eta_{sp}/c$  が0.5となるように重合した(A)成分を有  
する比較例8をそれぞれ合成した。

次に、(A)成分を試料aの合成手順と全く同様に  
して重合した後、15部のn-オクタメルカブ  
タンを用いて80部のステレンおよび20部のn-  
ブチルアクリレートとから $\eta_{sp}/c$ が0.4の(B)  
成分重合体を有する試料dを、又、n-オクタ  
メルカブタンを0.5部に変えて $\eta_{sp}/c$ が1.0とな  
るように重合した(B)成分重合体を有する試料(e)、  
更に0.25部のn-オクタメルカブタンを用い  
て $\eta_{sp}/c$ が1.5となるように重合した(B)成分、  
重合体を有する比較例9を、又、0.05部のn-  
オクタメルカブタンを用いて、 $\eta_{sp}/c$ が2.5  
となるように重合した(B)成分重合体を有する比較  
例10をそれぞれ合成した。

以上の各試料はほぼ試料aと同等の粒度分布を  
有していた。

以上の試料各8部を用いて、実施例1に示した  
条件で加工特性を測定した。その結果を表2に示  
す。

(A)成分の $\eta_{sp}/c$ が2.0未満になるとロール滑  
性、吐出量などの特性が低下する(比較例7、8)。  
一方、(B)成分重合体の $\eta_{sp}/c$ が1.0以上になると、  
ロール滑性、吐出量などの低下が著るしい(比  
較例9、10)、本発明例の範囲ではロール滑  
性、吐出量共に優れており、最大トルクも小さく、  
かつ、高屈引張伸度などの特性も具備している。

以下余白

表 2 各成分の $\eta_{sp}/c$ の影響

| 試料       | 二段重合物の組成例及び各成分の純度          |                               | 加工特性  |              |               |               | 等 性             |    |
|----------|----------------------------|-------------------------------|-------|--------------|---------------|---------------|-----------------|----|
|          | (A)成分<br>MMA $\eta_{sp}/c$ | (B)成分<br>st/BuA $\eta_{sp}/c$ | ロール滑性 | 吐出量<br>(g/分) | 吐出特性<br>(g/分) | 高屈引張<br>伸度(%) | 最大トルク<br>(kg·m) | 特性 |
|          |                            |                               | 5     | 10           | 15            | 20            |                 |    |
| 実施例<br>b | 50                         | 30/20                         | 42    | 42           | 42            | 42            | 38              | 5  |
| c        | 50                         | 30/20                         | 42    | 42           | 42            | 42            | 38              |    |
| 比較例<br>7 | 50                         | 30/20                         | 42    | 42           | 42            | 42            | 38              |    |
| 8        | 50                         | 05                            | 39    | 39           | 38            | 35            | 188             | 10 |
| d        | 50                         | 30/20                         | 42    | 42           | 42            | 42            | 176             |    |
| e        | 50                         | 30                            | 39    | 39           | 39            | 39            | 39              |    |
| 比較例<br>9 | 50                         | 30/20                         | 35    | 35           | 35            | 35            | 39              | 15 |
| 10       | 50                         | 25                            | 38    | 38           | 38            | 38            | 38              |    |



## 実施例 8

実施例 1、試料 a の合成におけると同様な反応条件にて、(A)成分と(B)成分の含量を変えて各試料を合成した。(B)成分のステレンと n-ブチルアクリレートとの比は全て 60 対 40 (重量比) に一定とし又、n-オクタメルカブタンは、メチルメタクリレートに対して 0.08 倍ステレンと n-ブチルアクリレートとの混合物に対しては 3.0 倍として、(A)成分および(B)成分重合体の  $\eta_{sp}/c$  を一定にした。

即ち、最終生成物において 60 部のメチルメタクリレートと 24 部のステレンおよび 16 部の n-ブチルアクリレートとからなる試料 f、45 部のメチルメタクリレートと 88 部のステレンおよび 22 部の n-ブチルアクリレートとからなる試料 g、80 部のメチルメタクリレートと 42 部のステレンおよび 28 部の n-ブチルアクリレートとからなる試料 h、20 部のメチルメタクリレートと 48 部のステレンおよび 88 部の n-ブチルアクリレートとからなる試料 i をそれぞれ合成した。

| 二成分重合体の組成及び各成分の粘度 |    | 加工性               |                      |         |     |       |    | 特性           |                   |                    |                 |     |
|-------------------|----|-------------------|----------------------|---------|-----|-------|----|--------------|-------------------|--------------------|-----------------|-----|
|                   |    | (A)成分             |                      | B成分     |     | ロール滑性 |    | 吐出量<br>(g/分) | 熱山特性<br>Tmax (°C) | ゲル化特性<br>Tmax (°C) | 最大トルク<br>(kg·m) |     |
|                   |    | MMA $\eta_{sp}/c$ | st/BnA $\eta_{sp}/c$ | 300°C 時 |     |       |    |              |                   |                    |                 |     |
|                   |    |                   |                      | 5       | 10  | 15    | 20 |              |                   |                    |                 |     |
| 比較例               | 11 | 80                | 30                   | 12/8    | 0.6 | 38    | 32 | 31           | 30                | 802                | 0.8             | —   |
|                   | 12 | 70                | 30                   | 18/2    | 0.6 | 36    | 35 | 35           | 34                | 401                | 0.9             | —   |
| 発明例               | f  | 60                | 30                   | 24/6    | 0.6 | 39    | 39 | 39           | 39                | 496                | 1.0             | 3.9 |
|                   | g  | 45                | 30                   | 38/22   | 0.6 | 42    | 42 | 42           | 42                | 528                | 1.2             | 3.8 |
|                   | h  | 80                | 30                   | 42/38   | 0.6 | 42    | 42 | 42           | 42                | 512                | 1.4             | 3.8 |
|                   | i  | 30                | 30                   | 48/32   | 0.6 | 40    | 40 | 40           | 40                | 468                | 1.8             | 3.7 |
| 比較例               | 13 | 10                | 30                   | 54/6    | 0.6 | 35    | 35 | 35           | 35                | 295                | 4.5             | —   |

特開 昭50-123764(9)

更に、80 部のメチルメタクリレートと 12 部のステレンおよび 8 部の n-ブチルアクリレートとからなる比較例 11 を、70 部のメチルメタクリレートと 18 部のステレンおよび 12 部の n-ブチルアクリレートとからなる比較例 12 を、又、10 部のメチルメタクリレートと 54 部のステレンおよび 8.6 部の n-ブチルアクリレートとからなる比較例 13 をそれぞれ合成した。

上記の各試料は、4 倍のステアリン酸ソーダを用いて硬化したが、粒度分布は試料 a とほぼ同一であった。

上記の試料の各 8 部を実施例 1 と同様な操作にて塩化ビニル樹脂に配合し、その加工性を測定した結果を表 8 に示す。

(A)成分のメチルメタクリレート含量が、60 倍より大であるとロール滑性、吐出量共に極端に低下してくる(比較例 11、12)。

又、(A)成分含量が 20 倍未満になるとロール滑性、吐出量が共に低下する他に、硬化速度が著るしく低下する(比較例 13)。

## 実施例 4

実施例 1、試料 a と同じ手順に従って、 $\eta_{sp}/c$  が 3.0 であるメチルメタクリレート重合体 (A)成分)を 50 部合成し、残いて 1.5 部の n-オクタメルカブタンと 40 部のステレンおよび 10 部の n-ブチルアクリレートを同じ手順で添加重合して試料 j を得た。同様に (B)成分がステレン 20 部と n-ブチルアクリレート 80 部とからなる試料 k を、ステレン 45 部と n-ブチルアクリレート 5 部とからなる比較例 15 を、更に、ステレン 5 部と n-ブチルアクリレート 45 部とからなる比較例 14 をそれぞれ合成した。アニオン性界面活性剤としては、2 倍 (重合体に対して) のポリオキシエチレンアルキルエーテルフォスフェートを用いた。

上記試料の各 8 部を実施例 1 で示した操作と同様に塩化ビニル樹脂に配合し、加工性を測定した。結果を表 4 に示す。

(B)成分のステレン含量が 80 倍を超えるとロール滑性、吐出量共に低下する他に、透明性を損う

側成分のスチレン含量が極端に低いと滑性が低下する以外に、ゲル化速度が著るしく低下する（比較例15）。

以下空白

表 1 同成分の組成化の影響

| 二重重合物の組成物及び各成分の割合 |         |           |              | 加工特性 |       |     |     | 性能  |                     |                   |                |                   |
|-------------------|---------|-----------|--------------|------|-------|-----|-----|-----|---------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| 比較例               | (A)成分   |           | (B)成分        |      | ローラ特性 |     |     |     | 押出率<br>仕出量<br>(g/分) | 押出時<br>温度<br>Tmax | 最大トルク<br>(kgm) | 未11<br>通明性<br>発熱時 |
|                   | MMA 重量% | St/Ba 重量% | 5 10 15 20 分 | 分    | 分     | 分   | 分   |     |                     |                   |                |                   |
| 14                | 50      | 30        | 45/5         | 0.6  | 3.5   | 3.5 | 3.2 | 3.2 | 3.48                | 0.9               | —              | 234               |
| 発明例               |         |           |              |      |       |     |     |     |                     |                   |                |                   |
| 1                 | 50      | 30        | 40/10        | 0.6  | 4.0   | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 5.61                | 1.1               | 3.8            | 95                |
| 2                 | 50      | 20        | 30/20        | 0.6  | 4.2   | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 5.02                | 1.2               | 3.8            | 86                |
| 3                 | 50      | 30        | 20/30        | 0.6  | 4.0   | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 5.00                | 1.8               | 3.8            | 82                |
| 比較例               |         |           |              |      |       |     |     |     |                     |                   |                |                   |
| 15                | 50      | 30        | 5/45         | 0.6  | 3.6   | 3.5 | 3.5 | 3.4 | 3.29                | 4.8               | —              | 148               |

### ‘实施例 5

実施例 1 で用いた反応容器を用いて試料 A と同様な合成手順にて  $\eta_{sp}/c$  が 2.0 のポリメタクリレート (A 成分) 4.5 部を調製した。既いでステレン 8.8 部と 2-エチルヘキシルアクリレート 2.2 部と n-オクテチルカブタン 2 部とから  $\eta_{sp}/c$  が 0.4 の (B 成分) 重合体を有する試料 1 を合成した。同様にして、(B 成分) がステレン 8.8 部とエチルアクリレート 2.2 部とからなる試料 B を、ステレン 8.8 部とメチルアクリレート 2.2 部とからなる試料 C を、ステレン 8.8 部とブチルメタクリレート 2.2 部とからなる試料 D を、ステレン 8.8 部と 2-エチルヘキシルメタクリレート 2.2 部とからなる試料 E を、更にステレン 8.8 部とメチル

メタクリレート 22 部とからなる試料 9 をそれぞれ合成した。ナニオン性界面活性剤としては、8 部（重合体に対して）のステアリン酸ソーダを用いた。

上記試料の各8部を用いて実施例1で示したような操作で塩化ビニル樹脂の加工性を測定した。結果を表5に示す。各試料はいずれもロール滑性、吐出量、最大トルク共に良好な結果を与えた。

以下余自

表 5

|      | 二成分重合物の組成例 |         |        |        |        |        |        |        |        |        | 加工時性  |     |                     |
|------|------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-----|---------------------|
|      | (A)成分      |         |        |        |        | (B)成分  |        |        |        |        | ロール清性 |     | 吐出時<br>吐出量<br>(g/分) |
|      | MMA (%)    | sty (%) | at (%) | MA (%) | EA (%) | MA (%) | EA (%) | MA (%) | EA (%) | MA (%) | 10    | 15  | 20                  |
| 本発明例 | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 1    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 2    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 3    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 4    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 5    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 6    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 7    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 8    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 9    | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 10   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 11   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 12   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 13   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 14   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 15   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 16   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 17   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |
| 18   | 45         | 20      | 88     | 22     | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 0.4   | 4.1 | 4.0                 |

表-6 石ケケン重合量の影響

| 二成分重合物の組成例<br>A・B成分の比率 |  | 収 成 分 率 (%) |    |                   |                    |                      |    |    |    |    |    | 最大トルク<br>(kg·m) |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------------------|--|-------------|----|-------------------|--------------------|----------------------|----|----|----|----|----|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                        |  | (A) 成分      |    | (B) 成分<br>Styrene | スチレン<br>重合率<br>(%) | 300-150-100-50-20 以下 |    |    |    |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|                        |  | MMA         | at |                   |                    | MA                   | MA | MA | MA | MA | MA |                 | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA | MA |

特開 750-123764(11)

- \* 1 2 2-エチルヘキシルアクリレート
- \* 1 3 エチルアクリレート
- \* 1 4 メチルアクリレート
- \* 1 5 ブチルアクリレート
- \* 1 6 2-エチルヘキシルメタクリレート

# 実施例 6

実施例 1 の試料 A と同様な合成手順にて、ポリメチルメタクリレート 4 部を合成後 (A) 成分)、スチレン 8 部とブチルアクリレート 2 部との混合物 (B 成分) を添加し重合し、更に、重合量のスチアリン酸ソーダを加えて、硫酸、酸化アルミニウムにて凝固し、試料 F, G, H および、比較例 16, 17, 18 を合成した。

スチアリン酸ソーダが 0.1 未満 (比較例 16, 17) の場合は 20 μ 以下の微粉が多く、又最大トルクの値が大である。スチアリン酸ソーダが 5 μ をこえる (比較例 18) と微粉が大となり透明性が低下する。

# 実施例 7

ポリ塩化ビニル (平均重合度 715) 90 部、MBS 樹脂 (メチルメタクリレート、ブタジエン、スチレン共重合樹脂: メタブレン D-200、三菱レイヨン K.K. 製) 10 部、およびオクタドセメルカプタド系安定剤 1.5 部、エポキシ系安定剤 1.5 部、ブチルメタアレート 10 部、脂肪族のポリグリコールエステル 0.5 部に試料 A を 1 部混合し、40 度のブロー成形機を用いてブロー成形性のテストをまとめたところ同一の成形条件下で、試料 A を含まない場合の 1 時間の生産量が 16.6 kg であり、約 1 時間後にボトルの設備が故障したのに対して、試料 A を含む場合の生産量は 28.5 kg であり、しかも、8 時間運転してもブローボトルの表面は美観な光沢があり、スクリーン印刷を高くしても、トルクの増大はみられなかった。成形後ブローボトルに水を入れ 2 時間水に漬けたのも 8 mm の高さから落下してその破壊率を求めたところ、試料 A を含まぬ時もいずれも 8 μ であった。

実施例 8

酢酸ビニル含量1.0%の塩化ビニル系共重合体  
(平均重合度800)100部、シブチル鉛マレ  
ート22部、ブチルステアレート10部、ステア  
リン酸0.5部、と共に試料Aを8部混合し実施例  
1と同様にしてロール滑性を求めたところ20分  
後にも滑性は4.0を示し良好であった。

特 許 出 願 人

三菱レイヨン株式会社

特 許 出 願 代 理 人

弁理士 青 木 朋

弁理士 西 館 和 之

弁理士 内 田 幸 男

弁理士 山 口 昭 之

特開 昭50-123764(12)

6. 添附書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書   | 1 通 |
| (3) 図 面     | 3 通 |
| (4) 委 任 状   | 1 通 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発 明 者
- 住所 広島県大竹市福川3丁目2-6  
中浜アパート区-1-24
- 氏名 藤 田 正 夫
- 住所 広島県大竹市福川3丁目2-4  
中浜アパート405号
- 氏名 長 谷 川 繁
- 住所 広島県大竹市福川3丁目1-2-401  
中浜アパート
- 氏名 藤 田 正 弘

(2) 特許出願人

な し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル  
電話 504-0721

氏 名 弁理士 (7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁理士 (7079) 内 田 幸 男

住 所 同 所

氏 名 弁理士 (7107) 山 口 昭 之

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**